

22

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072553

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

A61K 7/06
A61K 7/075
A61K 7/09
A61K 7/13
A61K 7/135
// C07D317/22

(21)Application number : 11-253031

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 07.09.1999

(72)Inventor : HAMASHIMA HIDEKI
AONO MEGUMI
YOKOBORI YOSHIKO
MITAMURA JOJI
SUZUKI KAORU

(54) HAIR COSMETIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hair cosmetic composition improved in penetration rate or amount penetrated of various kinds of ingredients formulated in a hair cosmetic composition, e.g. a dye for dyeing hair, a coloring matter precursor for dyeing the hair, a polymer for conditioning, a perfume, a flexibility imparting agent, a firmness and stiffness imparting agent for the hair, an enhancer for perming effects or a damage reducing agent and having extremely small irritation to skin.

SOLUTION: This hair cosmetic composition is obtained by formulating a 1,3- dioxolan-2-one derivative. When the hair cosmetic composition is used for various kinds of applications, e.g. a hair dye, a hair deforming agent (curl treating agent), a firmness and stiffness imparting agent for hair, a flexibility imparting agent, a shampoo or a hair conditioner, the penetration rate or the amount penetrated of various kinds of active ingredients such as a coloring matter ingredient for dyeing the hair, a coloring matter precursor for dyeing the hair, a keratin reducing agent, a hair softener or a hair hardener can be improved at the time of penetrating the various kinds of active ingredients into the interior of the hair. Thereby, effects of actions of the respective ingredients can strongly be exhibited and the composition has effects of actions such as extremely small irritation to the skin.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A hair cosmetics constituent which blends a 1,3-dioxolane 2-one derivative and is characterized by things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]For example, the color for hair dyeing, the dyestuff precursor for hair dyeing in which this invention was blended with hair cosmetics, The infiltration speed of various active principles, such as polymer for conditionings, perfume, a pliability grant agent, the Hari Kosi grant agent for hair, the permanent wave effect enhancement agent, and a damage reduction agent, and permeation quantity are improved, and, moreover, the stimulus to the skin is related with very few hair cosmetics constituents.

[0002]

[Description of the Prior Art]As hair cosmetics, the cosmetics used, for example for various applications, such as hair dye, a shampoo, rinse, a treatment, a permanent-wave-treatment agent, the Hari Kosi grant agent for hair, and a hair makeup agent, are mentioned. And if the various active principles blended do not permeate to the inside of hair and these hair cosmetics do not reach, the manifestation of the operation effect of the above-mentioned active principle is weak, and the purpose of use is fully hard to be attained.

[0003]As a penetration enhancer of the various active principles blended with the above hair cosmetics, For example, aromatic alcohol, such as benzyl alcohol and benzyloxy ethanol (JP,4-69323,A), N-alkyl pyrrolidone, lower alkylene carbonate (JP,7-33629,A), etc. are known.

[0004]However, the penetration enhancer of these former does not yet have an enough osmosis promotion operation, and, moreover, it has occasionally the fault that stimulativeness is revealed. That is [there is no fault which such a conventional penetration enhancer has], development of the penetration enhancer which is unexciting and was excellent in the osmosis promotion operation is desired.

[0005]Various ingredients which this invention was made in view of the above-mentioned situation, and are blended with a hair cosmetics constituent, For example, the color for hair dyeing, the dyestuff precursor for hair dyeing, polymer for conditionings, An infiltration speed or permeation quantity, such as perfume, a pliability grant agent, the Hari Kosi grant agent for hair, the permanent wave effect enhancement agent, and a damage reduction agent, are improved, and, moreover, the stimulus to the skin aims at providing very few hair cosmetics constituents.

[0006]

[Means for Solving the Problem]As a result of inquiring wholeheartedly, that this invention persons should solve an aforementioned problem Oils, When it comes to pay its attention to a 1,3-dioxolane 2-one derivative which has character good as a moisturizer etc. and this 1,3-dioxolane 2-one derivative is blended with a hair cosmetics constituent, as it is shown in an example and a comparative example which are mentioned later, as compared with a penetration enhancer of an active principle currently used conventionally, an infiltration speed and permeation quantity of various active principles in a constituent are markedly alike, and are improved, and it finds out that a hair cosmetics constituent with very few stimuli to the skin is moreover obtained, and came to complete this invention.

[0007]That is, a hair cosmetics constituent which this invention blends a 1,3-dioxolane 2-one

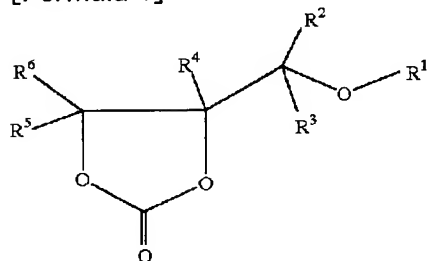
derivative, and is characterized by things is provided.

[0008]Hereafter, if this invention is explained more to details, a 1,3-dioxolane 2-one derivative will be contained as a penetration enhancer, this compound will act as a penetration enhancer, and a hair cosmetics constituent of this invention will raise an infiltration speed of various active principles under presentation, and permeation quantity.

[0009]Here, a 1,3-dioxolane 2-one derivative can be expressed by following general formula.

[0010]

[Formula 1]



[0011] R^1 among the above-mentioned formula However, a hydrogen atom or the carbon numbers 1-22 especially saturation of 1-5, or straight chain shape of an unsaturation, A branched-chain or annular hydrocarbon group or the basis which aromatic series, heterocycles, or these substitution products combined with the above-mentioned hydrocarbon group, Or it is a basis shown by formula- $R^a-(OR^a)_n-OR^b$ and $-(R^aO)_n-COR^b$, R^a is an alkylene group of the carbon numbers 2-4 which are mutually the same or different among the above-mentioned formula, R^b are the carbon numbers 1-22 and the basis which aromatic series, heterocycle, or its substitution product combined with the straight chain shape of the saturation of 1-5, or an unsaturation, the branched-chain and annular hydrocarbon group, or the above-mentioned hydrocarbon group especially, and n showing the number of average addition mols of an alkylene oxide group is an integer of 0-30, especially 0-20. $R^2 - R^6$ are the straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-22 especially the saturation of 1-5, or an unsaturation, and a branched-chain and annular hydrocarbon group, respectively.

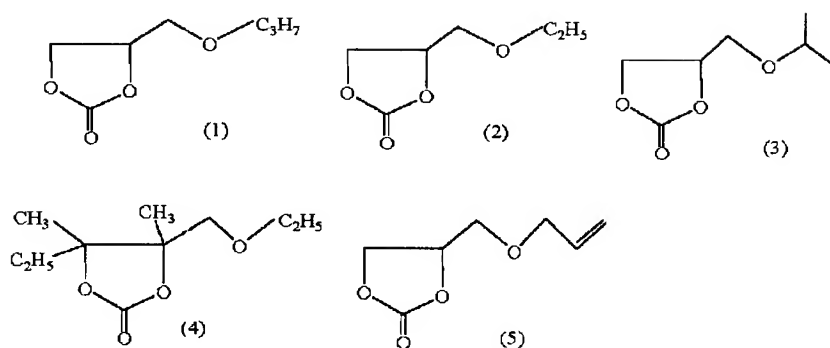
[0012]As an example of the above-mentioned R^1 , here, for example An isopropyl group, an allyl group, A methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, A heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, The Millis Chill group, a pentadecyl group, a palmityl group, a stearyl group, a behenyl group, An isobutyl group, t-butyl group, 1-methyl heptyl group, a 2-ethylhexyl group, A hexenyl group, a heptenyl group, an octynyl group, a nonenyl group, a decenyl group, An undecenyl group, a dodecenyl group, the Millis thenyl group, a penta decenyl group, The Palmi thenyl group, an oleyl group, a RINORU group, a RINORENIRU group, an arachidyl group, 2-ethylhexenyl group, a phenyl group, 4-methylphenyl group, benzyl, p-methoxybenzyl group, etc. can be mentioned, and an isopropyl group, an allyl group, an ethyl group, a propyl group, etc. are preferred also especially in these.

[0013]As an example of the above-mentioned R^b and $R^2 - R^6$, the same basis as the above-mentioned R^1 can be mentioned. The above-mentioned 1,3-dioxolane 2-one derivative can be used combining suitably an one-sort independent or two sorts or more.

[0014]A compound etc. which are specifically shown by following structural-formula (1) - (5) as such a 1,3-dioxolane 2-one derivative can be mentioned.

[0015]

[Formula 2]



[0016]the loadings in particular of the above-mentioned compound in the hair cosmetics constituent of this invention are not restricted, and are 5 to 20% more preferably 3 to 30% 0.1 to 50% (% of the weight and the following -- the same) to the whole constituent. If more [if less than 0.1%, an osmosis facilitatory effect may not fully be acquired, and] than 50%, a bad smell (fragrance) may be too strong.

[0017]The hair cosmetics constituent of this invention by the above-mentioned 1,3-dioxolane 2-one derivative's functioning as a penetration enhancer of the active principle blended into the constituent, as mentioned above, and blending the above-mentioned derivative, the above -- when making the various ingredients in a concrete use permeate to the inside of hair, the infiltration speed can be raised, or the permeation quantity can be raised, as a result, the operation effect of each active principle can be demonstrated strongly, and, moreover, there are very few stimuli to the skin.

[0018]Here as an active principle of a hair cosmetics constituent of this invention, The kind in particular is not restricted, it can select suitably and hair dye, a curl processing agent, the Hari Kosi grant agent for hair, hair conditioner, etc. are mentioned by use of a hair cosmetics constituent of this invention, etc. as a hair cosmetics constituent of this invention, for example. Therefore, as an active principle in these uses, various active principles, such as a pigment component for hair dyeing, a dyestuff precursor for hair dyeing, a keratin reducing agent, a hair pliability grant agent, and the Hari Kosi grant agent for hair, can be mentioned, for example, and, specifically, the following ingredients can be illustrated.

[0019]Loadings of these active principles in a hair cosmetics constituent of this invention, Can blend not a thing restricted especially but an effective dose of each ingredient, for example, if it is a pigment component for hair dyeing, To the whole constituent, 0.001 to 5%, especially, if it is a dyestuff precursor for hair dyeing, 0.01 to 1%, To the whole constituent, 0.1 to 5%, especially, if it is a keratin reducing agent, 0.1 to 4%, It is suitable, if it is the Hari Kosi grant agent for hair, and 0.1 to 30% if [to the whole constituent / 0.1 to 5% / 0.1 to 2% / if it is a hair pliability grant agent, and / to the whole constituent / 0.1 to 30% / especially / 1 to 20% / to the whole constituent] 1 to 20%.

[0020]For example, when using as hair dye, active principles are pigment components for hair dyeing, such as acid dye and plant pigment, etc., and specifically, As acid dye, nitro dye, azo dye, nitroso dye, a triphenylmethane color, a xanthin color, quinoline dye, anthraquinone dye, indigo dye, etc. are mentioned, for example, and these are used, combining suitably an one-sort independent or two sorts or more.

[0021]As these colors, more specifically, for example The red No. 2, the red No. 3, the red No. 102, The red No. 104, the red No. 105, the red No. 106, the yellow No. 4, the yellow No. 6, the green No. 3, The blue No. 1 blue No. 2, the red No. 201, the red No. 227, the red No. 220, the red No. 230, The red No. 231, the red No. 232, the sour orange No. 205, the sour orange No. 207, the yellow No. 202, The yellow No. 203, the green No. 201, the green No. 204, the green No. 206, the blue No. 202, The blue No. 203, the blue No. 205, the brown No. 201, the red No. 401, the red No. 602, The red No. 503, the red No. 504, the red No. 506, the orange No. 402, the yellow No. 402, the yellow No. 403, the yellow No. 406, the yellow No. 407, the green No. 401, the green No. 402, the purple No. 401, the black No. 401, etc. are used.

[0022]Acid dye more desirable than a viewpoint of hair dyeing ability among these, They are the

yellow No. 4, the green No. 204, the red No. 2, the red No. 102, the green No. 3, the blue No. 1, the blue No. 205, the yellow No. 203, the yellow No. 403, the red No. 106, the red No. 201, the red No. 227, the orange No. 205, the black No. 401, the green No. 201, or the purple No. 401.

[0023]As natural coloring matter, for example A carotenoid system, an anthraquinone system, They are mentioned by a flavonoid series (an anthocyanine system, the CULCON system, a flavone system), a porphyrin system, a diketone system, a betacyanin system, azo FIRON system, etc., and more specifically, For example, madder color, annatto extract, a paprika pigment, gardenia yellow coloring matter, Extraction carotene, a cochineal pigment, lac color, red cabbage colour, perilla color, Purple corn coloring matter, elderberry color, boysenberry color, grape skin color, Grape juice color, purple sweet potato color, carthamus yellow, carthamus red, Kaoliang color, onion color, cacao color, sandalwood coloring matter, Spirulina blue matter, chlorophyll, turmeric oleoresin, curcumin, BIREDDO, the Monascus pilosus red matter, the Monascus pilosus yellow pigment, gardenia blue, gardenia red, etc. are mentioned.

[0024]When using as a curl processing agent, a keratin reducing agent etc. can be mentioned as an active principle, and, more specifically, dithiodiglycolic acid or its salt, L-cysteine, thioglycolic acid, etc. are mentioned, for example. When using as a Hari Kosi grant agent for hair, as an active principle, the Hari Kosi grant agents for hair, such as 3-methyl-1,3-butanediol, 2,7-naphthalene disulfon acid disodium, hexylene glycol, and a mixed vegetable extract, etc. are mentioned, for example.

[0025]When using as hair conditioner, again as an active principle, A hair pliability grant agent etc. can be mentioned and, more specifically, alpha-hydroxymonocarboxylic acid represented by cation active agents, such as stearyl chloride trimethylammonium, urea, thiourea, glycolic acid, or its salt, for example or its salt can be mentioned. More specifically as a dyestuff precursor for hair dyeing, sulfuric acid toluene-2,5-diamine, para-aminophenol, a meta-phenylenediamine, resorcinol, etc. can be mentioned, for example.

[0026]Various additive agents are made as for usual dose ***** to a hair cosmetics constituent of this invention within limits which do not bar the purpose of this invention and an effect other than the above-mentioned active principle in the above-mentioned penetration enhancer or a various application.

[0027]For example, an aromatizing agent can be added, a comfortable scent can be given, or colorant can be added, and it can also adjust to various appearance colors. In order to improve a feel of hair after a hair transformation process, various cation active agents, Peptide, amino acid, a cationic high molecular compound, a silicone oil, amino modifying silicon, glycol modification silicon, lecithin, lanolin, etc. can be blended combining suitably an one-sort independent or two sorts or more.

[0028]In order to heighten further a operation effect of hair transformation process agents, such as a permanent-wave-treatment agent, As various solvents, for example Ethyl alcohol, isopropyl alcohol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, A 1,3-butylene glycol, a 1,2-butylene glycol, dipropylene glycol, gamma-butyrolactone, etc. can also blend urea, thiourea, an alkyl derivative, etc. as a hydrogen bond destructive agent, for example.

[0029]As perfume, for example And hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, terpene hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon. Alcohols, such as fatty alcohol, terpene alcohol, and aromatic alcohol, Oxide, such as ether, such as aliphatic series ether and aromatic ether, aliphatic series oxide, and oxide of terpenes. Aldehyde, such as aliphatic aldehyde, terpene series aldehyde, hydrogenation aromatic aldehyde, a thioaldehyde, and aromatic aldehyde. Ketone, such as aliphatic series ketone, terpene ketone, hydrogenation aromatic ketone, aliphatic series cyclic ketone, non-benzenoid aromatic ketone, and aromatic ketone. Acetals, ketals, phenols, and phenol ether. Acids, such as fatty acid, terpene series carboxylic acid, hydrogenation aromatic carboxylic acid, and aromatic carboxylic acid, Lactone, such as acid AMAIDO, aliphatic series lactone, annular lactone, and terpene series lactone, hydrogenation aromatic lactone, and aromatic lactone. Ester species, such as aliphatic series ester, furan system carboxylic acid fellows ester, aliphatic series cyclic carboxylate, cyclohexylcarboxylic acid fellows ester, terpene series carboxylate, and aromatic carboxylic acid ester, and nitro musk. Synthetic perfume, such as nitrogen-containing compounds, such as nitril, amine, pyridines, quinoline, pyrrole, and Indore,

A compound perfume containing natural aromatic, natural aromatic, and/or synthetic perfume from an animal and vegetation can be mentioned, and they can use an one-sort independent or two sorts or more for these, being mixed suitably.

[0030]More specifically, for example The 1996 ***** Genichi Indo work "synthetic perfume chemicals and goods knowledge", 1969, Stephen Perfume etc. which were indicated in the Arrk Tanda (STEFFEN ARCTANDER) work "perfume and FUREBA Kem Carzou (Perfume and Flavor Chemicals)" etc. can use it conveniently. The main perfume names are shown below.

[0031]Aldehyde C_6-C_{12} , anisaldehyde, the acetal R. An acetophenone, acetyl cedrene,

ADOKISARU, allylamyl glycolate, Allyl cyclohexane propionate, alpha pellet SUKON, beta pellet SUKON, Delta pellet SUKON, an AMBU let lid, ambroxan, amylcinnamic aldehyde, An amylcinnamic aldehyde dimethyl acetal, friend RUBARERIANETO, Amyl salicylate, isoamyl acetate, isoamyl salicylate, The Haut-Rhin thiol, acetyl YUGENORU, bacdanol, benzyl acetate, Benzyl alcohol, benzyl salicylate, BELGA meal acetate, Bornyl acetate, butyl butyrate, Para tertiary-butylcyclohexanol, Para tertiary-butylcyclohexyl acetate, alt.tertiary butylcyclohexanol, The Benz aldehyde, benzyl formate, caryophyllene, KASHUMERAN, Carvone, Cedro umber, cedryl acetate, cedrol, Ceres Torrid, thinner MIKKU alcohol, thinner MIKKU aldehyde, a cis-jasmone, citral, a citral dimethyl acetal, Sitrah Sales, citronellal, citronellol, citronellyl acetate, SHITORONERIRU formate, SHITORONERIRU nitril, a SHIKURA set, Cyclamen aldehyde, a SHIKURA prop, chalone, a coumarin, cinnamyl acetate, Delta C_6-C_{13} lactone, dimethylbenzyl kaavie Norian, A dihydrojasmone, dihydrolinalool, dihydromyrcenol, JIMETORU, a JIMIRUSE toll, diphenyloxide, ethyl WANIRIN, YUGENORU, sieve TETO, Foehn Kil alcohol, phenylethyl phenylacetate, GARAKI solid and gamma C_6-C_{13} lactone, geraniol, Geranyl acetate, geranyl formate, geranyl nitril, hedione, Hedionel, a heliotropin, ***** 3-hexenol, ***** 3-HEKISENIRU acetate, ***** 3-HEKISENIRU salicylate, hexyl cinnamic aldehyde, Hexyl salicylate, a hyacinth dimethyl acetal, hydrotropic alcohol, hydroxycitronellal, Indore, ionone, isobornyl acetate, isocyclocitral, an isoE supermarket, ISOYUGE Norian, isononyl acetate, isobutylquinoline, and a jus -- marl, JASUMO lactone, JASUMO Filan, KOABON, rig SUTORARU, Lili Earle, lime oxide, limonene, linalool, linalool oxide, linalyl acetate, etc. are mentioned.

[0032]When blending the above-mentioned perfume with a hair cosmetics constituent, the loadings can be suitably selected by a pharmaceutical form of a hair cosmetics constituent, etc., and it is **. It is suitable, if it is cream pharmaceuticals and a gell agent, and 0.001 to 0.2% if [if it is a form agent, and / to the whole constituent / 0.05 to 0.5% / 0.1 to 0.2% / if it is spray and / 0.001 to 0.2% / especially / 0.05 to 0.1%] 0.01 to 0.1%.

[0033]The pharmaceutical form is not limited and especially a hair cosmetics constituent of this invention can be made into various pharmaceutical forms, such as an emulsion, suspension, gel, a transparent solution, and aerosol, according to a use. The preparing method in particular is not limited, either, the above-mentioned essential ingredient and an optional component as occasion demands can be added, and it can prepare in accordance with a conventional method of each pharmaceutical form.

[0034]The direction for use, a dosage, etc. are not restricted and especially a hair cosmetics constituent of this invention can be used in accordance with a conventional method using a hair cosmetics constituent of a usual dose according to a use and a pharmaceutical form.

[0035]

[Effect of the Invention]The hair cosmetics constituent of this invention by having blended the 1,3-dioxolane 2-one derivative as a penetration enhancer, In the case where this is used as various kinds of uses, for example, hair dye, a hair modification agent (curl processing agent), the Hari Kosi grant agent for hair, a pliability grant agent, a shampoo, hair conditioner, etc., The pigment component for hair dyeing, the dyestuff precursor for hair dyeing, a keratin reducing agent, a hair pliability grant agent, When making various active principles, such as the Hari Kosi grant agent for hair, permeate to the inside of hair, the infiltration speed and permeation quantity can be raised, therefore the operation effect of each ingredient can be demonstrated strongly, and, moreover, it has the characteristic that very few stimuli to the skin are.

[0036]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by the following example although this invention is explained still more concretely based on an example and a comparative example.

[0037][Examples 1–3 and comparative examples 1 and 2] The hair treatment composition for hair dyeing (hair cosmetics constituent) which consists of a presentation shown in Table 1 was prepared in accordance with the conventional method. In order to evaluate the effect of the penetration enhancer contained in the obtained hair treatment composition for each hair dyeing, each hair treatment composition was used, the following dye affinity examination was done, and the dye affinity was evaluated. In order to evaluate the stimulativeness over the skin of a hair treatment composition, the following irritating feeling examination was done and the irritating feeling was evaluated. A result is written together to Table 1.

[0038] The <dye affinity examination> hair treatment composition was applied to gray-haired Homo sapiens's hair so that it might be set to $n=5$, and it was neglected for 15 minutes to the 30 ** interior of a room. Then, it dried, after the usual shampoo's having washed hair and fully rinsing it with water, and the dye affinity was evaluated in accordance with the following valuation bases, and the rank for which evaluations gathered most was made into the evaluation items of hair dyeing nature.

[0039] Dye affinity valuation-basis rank State 5; In the case of the remarkably outstanding dye affinity, it is 4.; In the case of the outstanding dye affinity, it is 3.; In the case of an ordinary dye affinity, it is 2.; In the case of the dye affinity which was a little inferior, it is 1.; In the case of the remarkably inferior dye affinity [0040] After applying each 1 g of <irritating feeling examination> hair treatment compositions to five adult women's (panelist) front arm part, it was neglected for 15 minutes, organic-functions evaluation of the irritating feeling in the meantime was carried out in accordance with the following valuation basis, and a panelist's evaluation made the rank which gathered most the evaluation items of the irritating feeling.

[0041] Irritating feeling valuation-basis rank State 3; 2 without an irritating feeling; 1 which had an irritating feeling a little; A feeling of a stimulus was. [0042]

[Table 1]

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
組 成 成 分	黒色401号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	エタノール	15	15	15	15	15
	N-メチルピロリドン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	キサントランガム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	4-プロピルピロリドン-1,3-ジエタノール-2-オン	5.0	—	—	—	—
	4-エチルピロリドン-1,3-ジエタノール-2-オン	—	5.0	—	—	—
	4-ブチルピロリドン-1,3-ジエタノール-2-オン	—	—	5.0	—	—
	ヘンジノール	—	—	—	5.0	—
	グリコール酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	クエン酸3ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計 (重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果	染色性	5	5	5	4	1
	刺激感	3	3	3	2	3

[0043] According to the result of Table 1, the hair treatment composition for the hair dyeing of Examples 1–3 does not have an irritating feeling to the skin compared with the hair treatment composition for the conventional hair dyeing (comparative example 1) a dye affinity not only improves, but, and it is admitted that the irritating feeling to the osmosis facilitatory effect and skin is improved. In the case of the comparative example 2 which does not use the compound which has an osmosis promotion operation, there were few irritating feelings, but only the insufficient dye affinity was shown.

[0044][Example 4] The hair treatment composition for black dyeing of the following presentation (hair cosmetics constituent) was prepared in accordance with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

Black No. 401 0.1 purple No. 401 0.1 ethanol . 20 xanthan-gum 1.0N-methyl-pyrrolidone 2.04 – Propyloxy methyl-1,3-dioxolane 2-one 5.0 lactic acid and citrate-buffer-solution (quantity

adjusted pH to 3) optimum dose scent Charge (perfume composition mentioned later) Optimum dose water Balance ** Total 100[0045]When the dye affinity and the irritating feeling were evaluated like [hair treatment composition / which was obtained] the above-mentioned Example 1, the same outstanding dye affinity as Example 1 was shown, and most stimuli to the skin were not accepted.

[0046][Example 5] The hair treatment composition for the Brown color dyeing hair (hair cosmetics constituent) which consists of the following presentation was prepared in accordance with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

No. purple No. 401 0.07 orange No. 205 0.2 red 204 . 0.01 black No. 401 0.03 ethanol . The 10 xanthan-gum 1.0 benzyl-alcohol 3.04-ethyloxy methyl- 1, 3-dioxolane 2-one 10 citrate and a sodium-acid-citrate buffer solution (quantity adjusted pH to 3) optimum dose scent Charge (perfume composition mentioned later) Optimum dose water Balance ** Total 100[0047]When the dye affinity and the irritating feeling were evaluated like [hair treatment composition / which was obtained] the above-mentioned Example 1, the same outstanding dye affinity as Example 1 was shown, and most stimuli to the skin were not accepted.

[0048][Example 6] By mixing the ingredient of the following presentation uniformly, the keratin reducing agent content hair treatment composition (hair cosmetics constituent) was prepared.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

Thioglycolic acid (keratin reducing agent) 4.54-aryloxymethyl 1,3-dioxolane 2-one 5.0 ammonium acid carbonate 2.0 methyl naphthyl ketone 3.0 monoethanolamine 0.9 ethanol 15.0 water Balance ** Total 100[0049]When permanent wave treatment was performed with the conventional method using the obtained hair treatment composition and curl organization potency was evaluated, the outstanding curl organization potency was shown. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, most stimuli to the skin were not accepted.

[0050][Example 7] By mixing the ingredient of the following presentation uniformly, the Hari Kosi grant bristle hair treatment constituent for hair (hair cosmetics constituent) was prepared.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

2,7-naphthalene disulfon acid disodium (the Hari Kosi grant agent for hair) 3.04-propyloxy methyl-1,3-dioxolane 2 - One 10.0 ethanol 25.0 sodium-acid-citrate 0.1 citrate 0.5 lactic-acid 5.0 water Balance sum total 100[0051]When hair was processed with the conventional method using the obtained hair treatment composition, also after shampooing, it was able to continue at the long period of time, and Hari Kosi high enough was able to be given to hair. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, most stimuli to the skin were not accepted.

[0052][Example 8] By mixing the ingredient of the following presentation uniformly, the hair conditioner bristle hair treatment constituent (hair cosmetics constituent) was prepared.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

Glycolic acid. (Pliability grant agent). 1.5 sodium glycolate (pliability grant agent). 1.5 propylene-glycol 25.0 xanthan gum 0.5 -- stearyl chloride trimethylammonium (pliability grant agent) 1.04-isopropyloxy methyl-1,3-dioxolane 2-one 5.0 water Balance ** Total 100[0053]When hair was processed with the conventional method using the obtained hair treatment composition, after processing, its hair was shampooed, and when it dried, pliability high enough was shown also 24 hours after the shampoo. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, most stimuli to the skin were not accepted.

[0054][Example 9] The shampoo composition (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the following preparing methods. That is, it dissolved in the ingredient 15, warming the ingredient 5 at 60 **, and was considered as premix **. On the other hand, the ingredient 4 and the ingredient 9 were mixed and it was considered as premix **. Next, after adding 8, 11, and 12 to the ingredients 1-3 from the ingredient 6, premix ** and ** are mixed.

Then, the ingredients 10, 13, and 14 were added and it was considered as the sample.

[0055]

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1. Polyoxyethylene alkyl . palm-oil-fatty-acid diethanolamide 44.4-isopropoxy methyl-1,3-dioxolane 2-one (12,13) an ethereal sulfate sodium (an average of number of E.O. addition mols;3) 152. lauric acid amide propylbetaine (demineralization article) — 33. 25. Cation-ized cellulose 0.26. dimethyldiaryl chloride ammonium acrylamide copolymer 0.27. sodium chloride 0.58. anhydrous sodium sulfate 29. ethanol 110. distearic acid ethylene glycol dispersion-liquid . 111. Citrate (quantity adjusted pH to 6.0) optimum dose 12. sodium benzoate 0.413. scent Charge (perfume composition mentioned later) 0.414. coloring matter (yellow No. 203) Minute amount 15. water Balance ** Total 100[0056]After shampooing one's hair with a conventional method using the obtained shampoo composition, when organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger, it was a good feel. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0057][Example 10] The hair conditioner constituent (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1. Chloridation behenyl trimethylammonium . 0.72. ** Henin acid diethylaminoethyl amide . 0.33. Dimethylsilicon (25**; 500,000 cst). 1.04. Dimethylsilicon (25**; 100,000 cst). 1.05. Diglycerol isopulmitic acid ester SEBASHIN 2.06.4-propyloxy methyl-1,3-dioxolane 2-one 5.07. cetanol 1.28. behenyl alcohol 0.29. oleyl alcohol . 0.310. Oleic acid 0.211. isostearic acid . 0.212. Trimethyl glycine 0.513. glycine . 0.314. Arginine 0.315. cystein . 0.316. Monostearin acid glyceryl . 0.117. Monolauric acid sorbitan 0.118. phosphoric acid Optimum dose 19. methyl parahydroxybenzoate Optimum dose 20. propyl parahydroxybenzoate Optimum dose 21. scent Charge (perfume composition mentioned later) Optimum dose 22. purified water Balance ** Total 100[0058]After processing hair with a conventional method using the obtained hair conditioner constituent, when organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger, it was a good feel. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0059][Example 11] The permanent hair dye composition (gell type) (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1. Sulfuric acid toluene-2,5-diamine 3.02. para-aminophenol 1.03. laccase 0.54. xanthan gum 0.55. hydroxyethyl cellulose 0.56.4-aryloxymethyl 1,3-dioxolane 2-one . 5.07. ethanol 5.08. purified water balance 9. sodium hydroxide (quantity adjusted the pH to 7) -- a proper quantity -- ** Total 100[0060]After processing hair with a conventional method using the obtained permanent hair dye composition, when visual observation of the hair dyeing nature was carried out and organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, very good hair dyeing nature was shown and it was a good feel also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0061][Example 12] The permanent hair dye composition (cream type) (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1. Sulfuric acid toluene-2,5-diamine 3.02. para-aminophenol 1.03. monostearin acid decaglyceryl 3.04. cetostearyl-alcohol 0.55. stearic acid 0.86.4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane 2-one . 5.07. Xanthan gum 1.08. laccase 1.09. carboxymethyl cellulose 1.010. sodium hydroxide (quantity adjusted pH to 7) optimum dose 11. purified water Balance ** Total 100[0062]After processing hair with a conventional method using the obtained permanent hair dye composition, when visual observation of the hair dyeing nature was carried out and organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, very good hair dyeing nature was shown and it was a good feel also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0063][Example 13] The permanent hair dye composition (aerosol type) (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1. Sulfuric acid toluene-2,5-diamine 3.02. para-aminophenol 2.03. resorcinol 0.54. laccase 0.55. polyoxyethylene-lauryl-ether sodium sulfate 0.56. palm-oil-fatty-acid diethanolamide . 0.27. 4-methyloxymethyl-1,3-dioxolane 2-one 5.08. ethanol 5.09. purified water Balance 10. sodium hydroxide (quantity adjusted pH to 7) optimum dose 11.LPG (4kg/cm²) 4.0 ** Total 100[0064]
After processing hair with a conventional method using the obtained permanent hair dye composition, when visual observation of the hair dyeing nature was carried out and organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, very good hair dyeing nature was shown and it was a good feel also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0065][Example 14] The permanent hair dye composition (gell type) (hair cosmetics constituent) of the following presentation was manufactured with the conventional method.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

1.05. ethanol 5.06. 4-isopropoxy methyl-1,3-dioxolane 2-one the sulfuric acid toluene- 2,5 -diamine 3.02. para-aminophenol 1.03. meta-phenylenediamine 0.54. resorcinol [] -- 1. 5.07. Polyoxyethylene-lauryl-ether sodium sulfate 0.38. palm-oil-fatty-acid diethanolamide 0.29. laccase 0.510. purified water Balance 11. sodium hydroxide (quantity adjusted pH to 7) optimum dose 12.LPG (4-kg/cm²).4.0 ** Total 100[0066]
After processing hair with a conventional method using the obtained permanent hair dye composition, when visual observation of the hair dyeing nature was carried out and organic-functions evaluation of the feel of hair was carried out, very good hair dyeing nature was shown and it was a good feel also in which item of the goodness as smoothness, softness, and a finger. When the irritating feeling was evaluated like Example 1, there was also almost no stimulus to the skin.

[0067]Below, the presentation of the perfume composition used for the above-mentioned example is shown.

***** Part Name Loadings (% of the weight)

Ilang-ilang oil 3 lemon-oil 5 Sweet orange oil . 10 lavender-oil 6 neroli-oil 2 rose base . 5 rose oxide 0.1 jasmine base . 3 Lili Earle 5 green base 2 petitgrain-oil . 3 MYUGE base 1 hedione 8 belt fix . 3 sandalwood oil 1 oak-moss absolute . 1 ****- 3-hexenyl salicylate 5 hexyl-cinnamic-aldehyde 5.9 benzyl Acetate 1 benzyl Benzoate 1 benzyl 1 carnation base 1 cache MERAN salicylate 3 pen -- a codfish -- ide. 3 methyl Ionone 3 neo BELGA mate 3 geranyl nitril . 1 aldehyde C-9 10% in DPG 3 aldehyde C-10 10% in DPG 1 aldehyde C-12 MNA 10% in DPG 2 heliotropin 1 dipropylene-glycol 7 ** Total 100

[Translation done.]

【物件名】

参考

【添付書類】



参考

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72553

(P2001-72553A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

キーワード (参考)

A 6 1 K 7/06
7/075
7/09
7/13
7/135A 6 1 K 7/06
7/075
7/09
7/13
7/135

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-253031

(22) 出願日

平成11年9月7日 (1999.9.7)

(71) 出願人 000008769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 浜島 秀樹

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 青野 恵

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を配合してなる毛髪化粧料組成物。

【効果】 浸透促進剤として1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を配合したことにより、これを各種の用途、例えば染毛剤、毛髪変形剤 (カール処理剤)、毛髪用ハリ・コシ付与剤、柔軟性付与剤、シャンプー、ヘアコンディショナー等として用いた場合において、染毛用色素成分、染毛用色素前駆体、ケラチン還元剤、毛髪軟化剤、毛髪硬化剤等の各種有効成分を毛髪内部まで浸透される際、その浸透速度や浸透量を向上させることができ、そのため各成分の作用効果を強く発揮させることができ、しかも皮膚に対する刺激が非常に少ないという作用効果を有する。

(2)

特開2001-72553

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を配合してなることを特徴とする毛髪化粧料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪化粧料に配合された例えば、染毛用染料、染毛用色素前駆体、コンディショニング用ポリマー、香料、柔軟性付与剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤、パーマ効果増強剤、ダメージ低減剤等の各種有効成分の浸透速度、浸透量が改善され、しかも皮膚に対する刺激が極めて少ない毛髪化粧料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】毛髪化粧料としては、例えば染毛剤、シャンプー、リンス、トリートメント、パーマメントウェーブ処理剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤、ヘアメイク剤等の各種用途に使用される化粧料が挙げられる。そして、これらの毛髪化粧料は、配合されている各種有効成分が毛髪内部まで浸透、到達しなければ、上記有効成分の作用効果の発現が弱く、その使用目的が十分に達成され難いものである。

【0003】上記のような毛髪化粧料に配合された各種有効成分の浸透促進剤としては、例えばベンジルアルコールやベンジルオキシエタノール（特開平4-69323号公報）等の芳香族アルコール、N-アルキルピロリドンや低級アルキレンカーボネート（特開平7-33629号公報）などが知られている。

【0004】しかしながら、これら従来の浸透促進剤は、浸透促進作用が未だ十分でなく、しかも時折、刺激性が発現するという欠点を有しており、このような従来の浸透促進剤の有する欠点のない、即ち、刺激がなく浸透促進作用に優れた浸透促進剤の開発が望まれている。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、毛髪化粧料組成物に配合される種々の成分、例えば染毛用染料、染毛用色素前駆体、コンディショニング用ポリマー、香料、柔軟性付与剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤、パーマ効果増強剤、ダメージ低減剤等の浸透速度あるいは浸透量が改善され、しかも皮膚に対する刺激が極めて少ない毛髪化粧料組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、油剤、保湿剤等として良好な性質を有する1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体に着目するに至り、この1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を毛髪化粧料組成物に配合すると、後述する実施例及び比較例に示すように、従来より使用されている有効成分の浸透促進剤に比較して、組成物中の各種有効成分の浸透速度及び浸透量が格段に改善され、しかも皮膚に対する刺激が極めて少ない毛髪化粧料組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至

った。

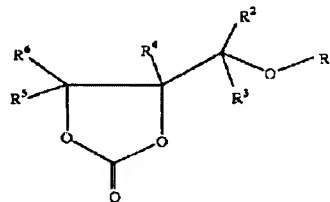
【0007】即ち、本発明は、1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を配合してなることを特徴とする毛髪化粧料組成物を提供する。

【0008】以下、本発明をより詳細に説明すると、本発明の毛髪化粧料組成物は、浸透促進剤として1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体を含有するものであり、該化合物が浸透促進剤として作用して組成中の各種有効成分の浸透速度、浸透量を向上させるものである。

【0009】ここで、1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体は下記一般式により表すことができる。

【0010】

【化1】



【0011】但し、上記式中、R¹は水素原子又は炭素数1～22、特に1～5の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭化水素基、又は上記炭化水素基に芳香族、複素環又はこれらの置換体が結合した基、又は式-R^a-(OR^a)_n-OR^b、-(R^aO)_n-COR^bで示される基であり、上記式中、R^aは互いに同一又は異なる炭素数2～4のアルキレン基であり、R^bは炭素数1～22、特に1～5の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐鎖状、環状の炭化水素基、又は上記炭化水素基に芳香族、複素環又はその置換体が結合した基であり、アルキレンオキシド基の平均付加モル数を表すnは0～30、特に0～20の整数である。また、R²～R⁶はそれぞれ水素原子又は炭素数1～22、特に1～5の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐鎖状、環状の炭化水素基である。

【0012】ここで、上記R¹の具体例としては、例えばイソプロピル基、アリル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、パルミチル基、ステアリル基、ベヘニル基、イソブチル基、1-ブチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクチニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、ミリステニル基、ペンタデセニル基、パルミテニル基、オレイル基、リノール基、リノレニル基、アラキジル基、2-エチルヘキセニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、ベンジル基及びp-メトキシベンジル基等を挙げることができ、これらの中でも特にイソプロピル基、アリル基、エチル基、プロピル基等が好ましい。

(3)

特開2001-72553

3

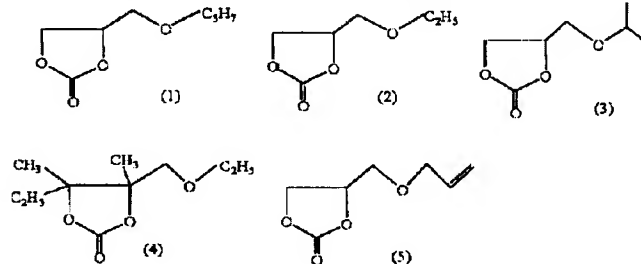
4

【0013】また、上記 R^b 及び $R^2 \sim R^6$ の具体例としては、上記 R^1 と同様の基を挙げることができる。上記1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体は、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0014】このような1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体として、具体的には例えば下記構造式(1)～(5)で示される化合物等を挙げることができる。

【0015】

【化2】



【0016】本発明の毛髪化粧料組成物における上記化合物の配合量は、特に制限されるものではなく、組成物全体に対して0.1～50%（重量%、以下同様）、好ましくは3～30%、より好ましくは5～20%である。0.1%より少ないと浸透促進効果が十分に得られない場合があり、50%より多いと臭気（香気）が過ぎる場合がある。

【0017】本発明の毛髪化粧料組成物は、上述したように上記1, 3-ジオキソラン-2-オン誘導体が組成物中に配合された有効成分の浸透促進剤として機能するものであり、上記誘導体を配合することによって、上記具体的な用途における各種成分を毛髪の内部まで浸透させる際に、その浸透速度を向上させ、あるいはその浸透量を向上させることができ、その結果、それぞれの有効成分の作用効果を強く発揮させることができ、しかも皮膚に対する刺激が極めて少ないものである。

【0018】ここで、本発明の毛髪化粧料組成物の有効成分としては、その種類が特に制限されるものではなく、本発明の毛髪化粧料組成物の用途等によって適宜選定することができ、本発明の毛髪化粧料組成物としては、例えば染毛剤、カール処理剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤、ヘアコンディショナー等が挙げられる。従って、これらの用途における有効成分としては、例えば染毛用色素成分、染毛用色素前駆体、ケラチン還元剤、毛髪柔軟性付与剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤等の各種有効成分を挙げることができ、具体的には、以下の成分を例示することができる。

【0019】なお、本発明の毛髪化粧料組成物におけるこれらの有効成分の配合量は、特に制限されるものではなく、各成分の有効量を配合することができ、例えば染毛用色素成分であれば、組成物全体に対して0.001～5%、特に0.01～1%、染毛用色素前駆体であれば、組成物全体に対して0.1～5%、特に0.1～4%、ケラチン還元剤であれば、組成物全体に対して0.1～5%、特に0.1～2%、毛髪柔軟性付与剤であ

ば、組成物全体に対して0.1～30%、特に1～20%、毛髪用ハリ・コシ付与剤であれば、組成物全体に対して0.1～30%、特に1～20%とすると好適である。

【0020】例えば染毛剤として用いる場合、有効成分は酸性染料、植物色素等の染毛用色素成分などであり、具体的には、酸性染料としては、例えばニトロ染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンチン染料、キノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用される。

【0021】これらの染料として、より具体的には、例えば赤2号、赤3号、赤102号、赤104号、赤105号、赤106号、黄色4号、黄色6号、緑3号、青色1号、青色2号、赤201号、赤227号、赤220号、赤230号、赤231号、赤232号、橙205号、橙207号、黄色202号、黄色203号、緑色201号、緑色204号、緑色206号、青色202号、青色203号、青色205号、褐色201号、赤色401号、赤色602号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、橙色402号、黄色402号、黄色403号、黄色406号、黄色407号、緑色401号、緑色402号、紫色401号、黒色401号等が用いられる。

【0022】これらのうち、染毛力の観点より、より好ましい酸性染料は、黄色4号、緑色204号、赤色2号、赤色102号、緑色3号、青色1号、青色205号、黄色203号、黄色403号、赤色106号、赤色201号、赤色227号、橙色205号、黒色401号、緑色201号又は紫色401号等である。

【0023】また天然色素としては、例えばカロチノイド系、アントラキノン系、フラボノイド系（アントシアニン系、カルコン系、フラボン系）、ポルフィリン系、ジケトン系、ペタシアニン系、アゾフィロン系等が挙げられ、より具体的には、例えばアカネ色素、アナトー色

(4)

特開2001-72553

5

6

素、パプリカ色素、クチナシ黄色色素、抽出カロチン、コチニール色素、ラック色素、赤キャベツ色素、シソ色素、紫コーン色素、エルダーベリー色素、ボイセンベリー色素、ブドウ果皮色素、ブドウ果汁色素、ムラサキイモ色素、ベニバナ黄色素、ベニバナ赤色素、コウリヤン色素、タマネギ色素、カカオ色素、サンダルウッド色素、スピルリナ青色素、クロロフィル、ウコン色素、ビーレッド、紅麹赤色素、紅麹黄色素、クチナシ青色素、クチナシ赤色素等が挙げられる。

【0024】また、カール処理剤として用いる場合、有効成分としてはケラチン還元剤等を挙げることができ、より具体的には、例えばジチオジグリコール酸又はその塩、1-シスチン、チオグリコール酸等が挙げられる。更に、毛髪用ハリ・コシ付与剤として用いる場合、有効成分としては、例えば3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2, 7-ナフタレンジルスルホン酸2ナトリウム、ヘキシレングリコール、混合植物抽出液等の毛髪用ハリ・コシ付与剤などが挙げられる。

【0025】更にまた、ヘアコンディショナーとして用いる場合、有効成分としては、毛髪柔軟性付与剤等を挙げることができ、より具体的には、例えば塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のカチオン活性剤、尿素、チオ尿素、グリコール酸又はその塩に代表される α -ヒドロキシモノカルボン酸又はその塩などを挙げることができる。更に、染毛用色素前駆体としては、より具体的には、例えば硫酸トルエン-2, 5-ジアミン、パラアミノフェノール、メタフェニレンジアミン、レゾルシン等を挙げることができる。

【0026】本発明の毛髪化粧料組成物には、上記浸透促進剤や各種用途における上記有効成分の他に、本発明の目的、効果を妨げない範囲内で種々の添加剤を常用量加えることができる。

【0027】例えば、芳香剤を加えて、心地よい香りを与えたり、着色剤を加えて、種々の外観色に調整することもできる。また、毛髪変形処理後の毛髪の感触をよくするために、種々のカチオン活性剤、ペプチド、アミノ酸、カチオン性高分子化合物、シリコンオイル、アミノ変性シリコン、グリコール変形シリコン、レシチン、ラノリン等を1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせることで配合することができる。

【0028】更に、パーマネントウェーブ処理剤等の毛髪変形処理剤の作用効果を更に高めるために、種々の溶剤として、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、 γ -ブチロラクトン等、また、水素結合破壊剤として、例えば尿素、チオ尿素及びアルキル誘導体等を配合することもできる。

【0029】そして、香料としては、例えば脂肪酸炭化

水素、テルペン炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素類、脂肪族アルコール、テルペンアルコール、芳香族アルコール等のアルコール類、脂肪族エーテル、芳香族エーテル等のエーテル類、脂肪族オキシド、テルペン類のオキシド等のオキシド類、脂肪族アルデヒド、テルペン系アルデヒド、水素化芳香族アルデヒド、チオアルデヒド、芳香族アルデヒド等のアルデヒド類、脂肪族ケトン、テルペンケトン、水素化芳香族ケトン、脂肪族環状ケトン、非ベンゼン系芳香族ケトン、芳香族ケトン等のケトン類、アセタール類、ケタール類、フェノール類、フェノールエーテル類、脂肪酸、テルペン系カルボン酸、水素化芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の酸類、酸アミド類、脂肪族ラクトン、環状ラクトン、テルペン系ラクトン、水素化芳香族ラクトン、芳香族ラクトン等のラクトン類、脂肪族エステル、フラン系カルボン酸エステル、脂肪族環状カルボン酸エステル、シクロヘキシルカルボン酸エステル、テルペン系カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル等のエステル類、ニトロムスク類、ニトリル、アミン、ピリジン類、キノリン類、ピロール、インドール等の含窒素化合物などの合成香料、動物、植物からの天然香料、天然香料及び/又は合成香料を含む調合香料などを挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜混合して使用することができる。

【0030】より具体的には、例えば、1996年化学工業日報社刊、印藤元一著「合成香料 化学と商品知識」、1969年、ステファン アークタンダー (STEFFEN ARCTANDER) 著「パヒューム アンド フレーバー ケミカルズ (Perfume and Flavor Chemicals)」等に記載された香料等が好適に使用できる。以下に主な香料名を示す。

【0031】アルデヒド $C_6 \sim C_{12}$ 、アニスアルデヒド、アセタールR、アセトフェノン、アセチルセドレン、アドキサル、アリルアミルグリコレート、アリルシクロヘキサプロピオネート、アルファダマスコン、ベータダマスコン、デルタダマスコン、アンブレットリッド、アンプロキサン、アミルシンナミックアルデヒド、アミルシンナミックアルデヒドジメチルアセタール、アミルバレリアネート、アミルサリシレート、イソアミルアセテート、イソアミルサリシレート、オウランチオール、アセチルユゲノール、バクダノール、ベンジルアセテート、ベンジルアルコール、ベンジルサリシレート、ベルガミールアセテート、ボルニルアセテート、ブチルブチレート、パラターシャリーブチルシクロヘキサノール、パラターシャリーブチルシクロヘキシルアセテート、オルトターシャリーブチルシクロヘキサノール、ベンツアルデヒド、ベンジルフォーマート、カリオフィレン、カシュメラン、カルボン、セドロアンバー、セドリルアセテート、セドロール、セレストリッド、シ

(5)

特開2001-72553

7

8

ンナミックアルコール、シンナミックアルデヒド、シスジャスモン、シトラール、シトラールジメチルアセター、シトラサル、シトロネラール、シトロネロール、シトロネリルアセテート、シトロネリルフォーマート、シトロネリルニトリル、シクラセツト、シクラメンアルデヒド、シクラブロップ、キャロン、クマリン、シンナミルアセテート、デルタC₆~C₁₃ラクトン、ジメチルベンジルカービノール、ジヒドロジャスモン、ジヒドロリナロール、ジヒドロミルセノール、ジメトール、ジミルセトール、ジフェニルオキシサイド、エチルワニリン、ユゲノール、フルイテート、フェンチールアルコール、フェニルエチルフェニルアセテート、ガラキソリッド、ガンマーC₆~C₁₃ラクトン、ゲラニオール、ゲラニルアセテート、ゲラニルフォーマート、ゲラニルニトリル、ヘディオール、ヘリオナル、ヘリオトロピン、シス-3-ヘキセノール、シス-3-ヘキセニルアセテート、シス-3-ヘキセニルサリシレート、ヘキシルシンナミックアルデヒド、ヘキシルサリシレート、ヒヤシンスジメチルアセター、ハイドロトロピックアルコール、ヒドロキシシトロネラール、インドール、イオノン、イソボルニルアセテート、イソシクロシトラール、イソEスーパー、イソユゲノール、イソノニルアセテート、イソブチルキノリン、ジャスマール、ジャスモラクトン、ジャスモフィラン、コアボン、リグストラル、リリアール、ライムオキシサイド、リモネン、リナロール、リナロールオキシサイド、リナリルアセテート等が挙げられる。

【0032】なお、上記香料を毛髪化粧料組成物に配合する場合、その配合量は毛髪化粧料組成物の剤型などによって適宜選定することができ、フォーム剤であれば組成物全体に対して0.05~0.5%、特に0.1~0.2%、スプレー剤であれば0.001~0.2%、特に0.05~0.1%、クリーム剤、ジェル剤であれば、0.001~0.2%、特に0.01~0.1%とすると好適である。

【0033】本発明の毛髪化粧料組成物は、その剤型が特に限定されるものではなく、用途に応じて、エマルジョン、サスペンション、ゲル、透明溶液、エアゾール等の各種剤型とすることができる。また、その調製方法も特に限定されるものではなく、上記必須成分、必要に応じた任意成分を添加し、各剤型の常法に従って調製することができる。

【0034】本発明の毛髪化粧料組成物は、その用法、用量等が特に制限されるものではなく、用途、剤型に合わせて常用量の毛髪化粧料組成物を用いて常法に従って使用することができる。

【0035】

【発明の効果】本発明の毛髪化粧料組成物は、浸透促進剤として、3-ジオキソラン-2-オン誘導体を配合

したことにより、これを各種の用途、例えば染毛剤、毛髪変形剤（カール処理剤）、毛髪用ハリ・コシ付与剤、柔軟性付与剤、シャンプー、ヘアコンディショナー等として用いた場合において、染毛用色素成分、染毛用色素前駆体、ケラチン還元剤、毛髪柔軟性付与剤、毛髪用ハリ・コシ付与剤等の各種有効成分を毛髪内部まで浸透させる際、その浸透速度や浸透量を向上させることができ、そのため各成分の作用効果を強く発揮させることができ、しかも皮膚に対する刺激が非常に少ないという特性を有する。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。

【0037】[実施例1~3、比較例1、2]表1に示す組成からなる染毛用の毛髪処理剤組成物（毛髪化粧料組成物）を常法に従って調製した。得られた各染毛用の毛髪処理剤組成物に含まれる浸透促進剤の効果を評価するために、それぞれの毛髪処理剤組成物を使用して、下記染色性試験を行い、その染色性を評価した。また、毛髪処理剤組成物の皮膚に対する刺激性を評価するために、下記刺激感試験を行い、刺激感を評価した。結果を表1に併記する。

【0038】<染色性試験>毛髪処理剤組成物を、n=5となるように白髪混じりのヒトの毛髪に塗布し、それを30℃の室内に15分間放置した。その後、毛髪を通常のシャンプーにて洗浄し、水で十分にすすいだ後に乾燥して、以下の評価基準に従ってその染色性を評価し、一番評価が集まったランクを染毛性の評価点とした。

【0039】染色性評価基準

ランク	状態
5	著しく優れた染色性の場合
4	優れた染色性の場合
3	並の染色性の場合
2	やや劣った染色性の場合
1	著しく劣った染色性の場合

【0040】<刺激感試験>毛髪処理剤組成物各1gを成人女性5人（パネラー）の前腕部に塗布した後、15分間放置し、その間の刺激感を下記評価基準に従って官能評価し、パネラーの評価が一番集まったランクを刺激感の評価点とした。

【0041】刺激感評価基準

ランク	状態
3	刺激感がなかった
2	刺激感がややあった
1	刺激感あった

【0042】

【表1】

50

(6)

特開2001-72553

9

10

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
組成	黒色401号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	エタノール	15	15	15	15	15
	N-メチルピロリドン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	キサンタンガム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	4-ブピロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	5.0	—	—	—	—
	4-エチルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	—	5.0	—	—	—
	4-プロピルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	—	—	5.0	—	—
	ベンジルアルコール	—	—	—	5.0	—
	グリコール酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	クエン酸3ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果	染色性	5	5	5	4	1
	刺激感	3	3	3	2	3

【0043】表1の結果によれば、実施例1～3の染毛用の毛髪処理剤組成物は、従来の染毛用の毛髪処理剤組成物（比較例1）に比べて染色性が向上するのみならず、皮膚に対する刺激感もなく、その浸透促進効果及び皮膚に対する刺激感が改善されていることが認められる。なお、浸透促進作用を有する化合物を用いていない

組成

成分名	配合量(重量%)
黒色401号	0.1
紫色401号	0.1
エタノール	20
キサンタンガム	1.0
N-メチルピロリドン	2.0
4-ブピロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	5.0
乳酸・クエン酸緩衝液(pH3に調整する量)	適量
香料(後述する香料組成物)	適量
水	バランス
合計	100

【0045】得られた毛髪処理剤組成物について上記実施例1と同様に染色性及び刺激感を評価したところ、実施例1と同様の優れた染色性を示し、また、皮膚に対する刺激はほとんど認められなかった。

組成

成分名	配合量(重量%)
紫色401号	0.07
棕色205号	0.2
赤色204号	0.01
黒色401号	0.03
エタノール	10
キサンタンガム	1.0
ベンジルアルコール	3.0
4-エチルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	10
クエン酸・クエン酸ナトリウム緩衝液(pH3に調整する量)	適量
香料(後述する香料組成物)	適量
水	バランス
合計	100

【0047】得られた毛髪処理剤組成物について上記実施例1と同様に染色性及び刺激感を評価したところ、実

比較例2の場合には、刺激感は少ないが、不十分な染色性しか示さなかった。

【0044】【実施例4】下記組成の黒色染色用の毛髪処理剤組成物（毛髪化粧料組成物）を常法に従って調製した。

【0046】【実施例5】下記組成からなるブラウン色染毛用の毛髪処理剤組成物（毛髪化粧料組成物）を常法に従って調製した。

(7)

特開2001-72553

11

12

実施例1と同様の優れた染色性を示し、また、皮膚に対する刺激はほとんど認められなかった。

【0048】[実施例6] 下記組成の成分を均一に混合

組成

成分名	配合量(重量%)
チオグリコール酸(ケラチン還元剤)	4.5
4-アリルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	5.0
炭酸水素アンモニウム	2.0
メチルナフチルケトン	3.0
モノエタノールアミン	0.9
エタノール	15.0
水	バランス
合計	100

【0049】得られた毛髪処理剤組成物を用いて常法によりパーマメントウェーブ処理を行ってカール形成能を評価したところ、優れたカール形成能を示した。また、実施例1と同様に刺激感を評価したところ、皮膚に対する

することにより、ケラチン還元剤含有毛髪処理剤組成物(毛髪化粧料組成物)を調製した。

る刺激はほとんど認められなかった。

【0050】[実施例7] 下記組成の成分を均一に混合することにより、毛髪用ハリ・コシ付与用毛髪処理剤組成物(毛髪化粧料組成物)を調製した。

組成

成分名	配合量(重量%)
2,7-ナフタレンジルスルホン酸2ナトリウム(毛髪用ハリ・コシ付与剤)	3.0
4-プロピルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	10.0
エタノール	25.0
クエン酸ナトリウム	0.1
クエン酸	0.5
乳酸	5.0
水	バランス
合計	100

【0051】得られた毛髪処理剤組成物を用いて毛髪を常法により処理したところ、シャンプーした後にも長期間に亘って毛髪に十分に高いハリ・コシを付与することができた。また、実施例1と同様に刺激感を評価したところ、

ろ、皮膚に対する刺激はほとんど認められなかった。

【0052】[実施例8] 下記組成の成分を均一に混合することにより、ヘアコンディショナー用毛髪処理剤組成物(毛髪化粧料組成物)を調製した。

組成

成分名	配合量(重量%)
グリコール酸(柔軟性付与剤)	1.5
グリコール酸ナトリウム(柔軟性付与剤)	1.5
プロピレングリコール	25.0
キサンタンガム	0.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(柔軟性付与剤)	1.0
4-イソプロピルオキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	5.0
水	バランス
合計	100

【0053】得られた毛髪処理剤組成物を用いて毛髪を常法により処理したところ、処理後、洗髪し、乾燥した時及び洗髪24時間後にも十分に高い柔軟性を示した。また、実施例1と同様に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激はほとんど認められなかった。

【0054】[実施例9] 下記組成のシャンプー組成物(毛髪化粧料組成物)を以下の調製方法により製造し

組成

た。即ち、成分15に成分5を60℃に加温しながら溶解して、プレミックス①とした。一方、成分4と成分9とを混合して、プレミックス②とした。次に、成分1から3に成分6から8, 11, 12を加えた後、プレミックス①及び②を混合し、その後、成分10, 13, 14を加えてサンプルとした。

【0055】

(8)

特開2001-72553

13

14

成分名	配合量(重量%)
1. ポリオキシエチレンアルキル(12, 13)エーテル硫酸ナトリウム (平均E. O. 付加モル数: 3)	1.5
2. ラウリン酸アミドプロピルベタイン(脱塩品)	3
3. ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	4
4. 4-イソプロピルオキシメチルー1, 3-ジオキソラン-2-オン	2
5. カチオン化セルロース	0.2
6. 塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体	0.2
7. 塩化ナトリウム	0.5
8. 無水硫酸ナトリウム	2
9. エタノール	1
10. ジステアリン酸エチレングリコール分散液	1
11. クエン酸(pH6.0に調整する量)	適量
12. 安息香酸ナトリウム	0.4
13. 香料(後述する香料組成物)	0.4
14. 色素(黄色203号)	微量
15. 水	バランス
合計	100

【0056】得られたシャンプー組成物を用いて常法により洗髪した後、毛髪を官能評価したところ、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、実施例1と同様に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんど

なかった。

【0057】[実施例10]下記組成のヘアコンディショナー組成物(毛髪化粧料組成物)を常法により製造した。

組成

成分名	配合量(重量%)
1. 塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	0.7
2. ベヘニン酸ジエチルアミノエチルアミド	0.3
3. ジメチルシリコン(25℃:50万cst)	1.0
4. ジメチルシリコン(25℃:10万cst)	1.0
5. ジグリセリンイソパルミチン酸エステルセバシン	2.0
6. 4-プロピルオキシメチルー1, 3-ジオキソラン-2-オン	5.0
7. セタノール	1.2
8. ベヘニルアルコール	0.2
9. オレイルアルコール	0.3
10. オレイン酸	0.2
11. イソステアリン酸	0.2
12. トリメチルグリシン	0.5
13. グリシン	0.3
14. アルギニン	0.3
15. システイン	0.3
16. モノステアリン酸グリセリル	0.1
17. モノラウリン酸ソルビタン	0.1
18. リン酸	適量
19. パラオキシ安息香酸メチル	適量
20. パラオキシ安息香酸プロピル	適量
21. 香料(後述する香料組成物)	適量
22. 精製水	バランス
合計	100

【0058】得られたヘアコンディショナー組成物を用いて常法により毛髪を処理した後、毛髪を官能評

価したところ、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、

(9)

特開2001-72553

15.

16

実施例1と同様に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんどなかった。

物（ジェルタイプ）（毛髪化粧料組成物）を常法により製造した。

【0059】[実施例11] 下記組成の永久染毛剤組成

組成

成分名	配合量（重量％）
1. 硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	3.0
2. パラアミノフェノール	1.0
3. ラッカーゼ	0.5
4. キサンタンガム	0.5
5. ヒドロキシエチルセルロース	0.5
6. 4-アリアルオキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン	5.0
7. エタノール	5.0
8. 精製水	バランス
9. 水酸化ナトリウム（pH7に調整する量）	適量

合計

100

【0060】得られた永久染毛剤組成物を用いて常法により毛髪を処理した後、染毛性を目視観察し、毛髪の感触を官能評価したところ、非常に良好な染毛性を示し、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、実施例1と同様

に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんどなかった。

【0061】[実施例12] 下記組成の永久染毛剤組成物（クリームタイプ）（毛髪化粧料組成物）を常法により製造した。

組成

成分名	配合量（重量％）
1. 硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	3.0
2. パラアミノフェノール	1.0
3. モノステアリン酸デカグリセリル	3.0
4. セトステアリンアルコール	0.5
5. ステアリン酸	0.8
6. 4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン	5.0
7. キサンタンガム	1.0
8. ラッカーゼ	1.0
9. カルボキシメチルセルロース	1.0
10. 水酸化ナトリウム（pH7に調整する量）	適量
11. 精製水	バランス

合計

100

【0062】得られた永久染毛剤組成物を用いて常法により毛髪を処理した後、染毛性を目視観察し、毛髪の感触を官能評価したところ、非常に良好な染毛性を示し、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、実施例1と同様

に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんどなかった。

【0063】[実施例13] 下記組成の永久染毛剤組成物（エアゾールタイプ）（毛髪化粧料組成物）を常法により製造した。

組成

成分名	配合量（重量％）
1. 硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	3.0
2. パラアミノフェノール	2.0
3. レゾルシン	0.5
4. ラッカーゼ	0.5
5. ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	0.5
6. ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	0.2
7. 4-メチルオキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン	5.0
8. エタノール	5.0
9. 精製水	バランス

(10)

特開2001-72553

17

18

10. 水酸化ナトリウム (pH 7に調整する量)

適量

11. LPG (4 kg/cm²)

4. 0

合 計

100

【0064】得られた永久染毛剤組成物を用いて常法により毛髪を処理した後、染毛性を目視観察し、毛髪の感触を官能評価したところ、非常に良好な染毛性を示し、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、実施例1と同様

に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんどなかった。

【0065】【実施例14】下記組成の永久染毛剤組成物（ジェルタイプ）（毛髪化粧料組成物）を常法により製造した。

組成

成 分 名	配合量 (重量%)
1. 硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	3. 0
2. パラアミノフェノール	1. 0
3. メタフェニレンジアミン	0. 5
4. レゾルシン	1. 0
5. エタノール	5. 0
6. 4-イソプロピルオキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン	5. 0
7. ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	0. 3
8. ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	0. 2
9. ラッカーゼ	0. 5
10. 精製水	バランス
11. 水酸化ナトリウム (pH 7に調整する量)	適量
12. LPG (4 kg/cm ²)	4. 0
合 計	100

【0066】得られた永久染毛剤組成物を用いて常法により毛髪を処理した後、染毛性を目視観察し、毛髪の感触を官能評価したところ、非常に良好な染毛性を示し、滑らかさ、柔らかさ、指どおりの良さのいずれの項目においても、良好な感触であった。また、実施例1と同様

に刺激感を評価したところ、皮膚に対する刺激もほとんどなかった。

【0067】以下に、上記実施例に用いた香料組成物の組成を示す。

香料組成物

成 分 名	配合量 (重量%)
イランイラン油	3
レモン油	5
スウィートオレンジ油	10
ラベンダー油	6
ネロリ油	2
ローズベース	5
ローズオキサイド	0. 1
ジャスミンベース	3
リリアール	5
グリーンベース	2
プチグレン油	3
ミュゲベース	1
ヘディオーン	8
ベルトフィックス	3
サンダルウッド油	1
オークモスアブソリュート	1
シス-3-ヘキセニルサリシレート	5
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5. 9
ベンジル アセテート	1
ベンジル ベンゾエート	1

(11)

特開2001-72553

19

20

ベンジル サリシレート	合成スリ 20019	3
ベンタライド	ベンタライド	1
カーネーションベース		1
キャシュメラン		3
メチル ヨノン		3
ネオベルガメート		3
ゲラニルニトリル		1
アルデヒド C-9 10% in DPG		3
アルデヒド C-10 10% in DPG		1
アルデヒド C-12 MNA 10% in DPG		2
ヘリオトロピン		1
ジプロピレングリコール		7
合 計		100

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F 1

タームコード (参考)

// C 0 7 D 317/22

C 0 7 D 317/22

(72)発明者 横堀 佳子

Fターム(参考) 4C083 AB032 AB282 AB312 AB332

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

AB352 AC072 AC092 AC102

(72)発明者 三田村 諒嗣

AC112 AC122 AC152 AC172

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

AC212 AC242 AC262 AC302

(72)発明者 鈴木 真

AC312 AC422 AC442 AC472

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

AC482 AC542 AC552 AC582

AC642 AC692 AC712 AC772

AC782 AC792 AC812 AC841

AC842 AC852 AD072 AD132

AD152 AD272 AD282 AD352

AD472 CC31 CC33 CC36

CC38 DD08 DD31 DD41 EE07

EE10 EE21 EE26 EE28